

TiS₃ para la producción de hidrógeno en electrolitos alcalinos: efecto del recubrimiento con TiO₂ y BCN

N. Jiménez-Arévalo¹, E. Flores², A. Giampietri³, M. Sbroscia³, M. G. Betti³, C. Mariani³, F.J. García-García⁴, J. R. Ares¹, I. J. Ferrer^{1,5}, F. Leardini^{1,5}.

¹Departamento de Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid, E-28049 Madrid, España.

nuria.jimenez@uam.es

²Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y Estudios Avanzados, 97310, Mérida, México.

³Dipartimento di Fisica, Università di Roma 'La Sapienza', I-00185, Roma, Italia.

⁴ICTS- Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense de Madrid, E-28040 Madrid, España.

⁵Instituto Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, E-28049 Madrid, España.

Resumen: En este trabajo se investiga el uso de nanohilos de trisulfuro de titanio (TiS₃) cubiertos de dióxido de titanio (TiO₂) como fotoelectrodos para la descomposición del agua en medio alcalino. Estas heteroestructuras se han obtenido mediante tratamientos térmicos que permiten controlar del espesor y la estructura de la capa de óxido variando el tiempo y la atmósfera del tratamiento. Se ha comprobado que ambos parámetros influyen en las propiedades fotoelectroquímicas de las muestras. La capa de óxido debe ser suficientemente delgada para dejar pasar los portadores de carga, pero lo suficientemente gruesa para proteger frente a la corrosión. Al mismo tiempo, una capa amorfa funciona mejor que una cristalina. Finalmente, se ha investigado el efecto de depositar una capa electrocatalizadora de borocarbonitruro (BCN) en la transferencia de carga. Este trabajo abre las puertas a la creación de materiales para la descomposición del agua más eficientes y duraderos en medios alcalinos.

Palabras clave: TiS₃, TiO₂, borocarbonitruro, heteroestructuras, fotoelectrólisis, generación de hidrógeno.

1. INTRODUCCIÓN.

Actualmente el uso de hidrógeno como vector energético es una tecnología muy prometedora para la reducción de emisiones de CO₂. En 1972, Fujishima y Honda descubrieron la descomposición fotoasistida del agua en oxígeno e hidrógeno usando TiO₂ como fotoánodo [1]. Desde entonces, muchos grupos de investigación centran sus esfuerzos en el diseño de nuevos materiales para este fin.

El trisulfuro de titanio (TiS₃) es un material prometedor para la producción de hidrógeno cuando se usa con un agente de sacrificio (Na₂SO₃) [2]. En ese proceso, el TiS₃ se usa como fotoánodo para la oxidación del agente de sacrificio. Sin embargo, debido a su descomposición en electrolitos fuertemente alcalinos, como el KOH, nunca se ha utilizado como fotoánodo para la reacción de evolución de oxígeno asociada a la descomposición del agua. En este artículo, inspirados por el trabajo de Hu [3], se ha conseguido proteger el TiS₃ con una capa de TiO₂ que permite su utilización en KOH 0.1 M.

Las heteroestructuras de TiS₃/TiO₂ se han caracterizado detalladamente, habiéndose constatado que el tiempo y la atmósfera de oxidación afectan al espesor y estructura de la muestra, respectivamente. Si oxidamos en aire, obtenemos un TiO₂ amorfo, mientras que, si lo hacemos en una atmósfera de argón con una cantidad de oxígeno residual, obtenemos una estructura cristalina.

Con el fin de mejorar la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito, se ha crecido una capa de

borocarbonitruro (BCN) sobre dichas heteroestructuras. El BCN es un buen electrocatalizador para la reacción de descomposición del agua [4,5], es más barato y cubre más área que las nanopartículas metálicas que se usan comúnmente para ese fin [3].

Finalmente, hemos investigado las propiedades de las estructuras de TiS₃/TiO₂ y TiS₃/TiO₂/BCN para la reacción de descomposición del agua. Se ha comprobado que el TiO₂ es una capa muy efectiva frente a la corrosión, lo que ha permitido medir por primera vez la fotorrespuesta y el potencial de banda plana del TiS₃ en KOH.

Los resultados obtenidos abren una ruta hacia el uso de heteroestructuras para la descomposición fotoelectrocatalítica del agua.

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES.

Síntesis del TiS₃: Puede consultarse en [2].

Oxidación del TiS₃: Se introducen las muestras de TiS₃ dentro de un tubo de cuarzo en el interior de un horno tubular. Se calientan a una temperatura en torno a 285°C-300 °C utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

Se han empleado dos atmósferas: aire, los extremos del tubo están abiertos; y argón, se conecta una línea de gas al tubo de cuarzo. En este último caso, se realiza primero una purga con un flujo de Ar de 200 sccm durante 1 h. Durante el tratamiento térmico se reduce el flujo a 100 sccm.

Síntesis de la capa de BCN: Puede consultarse en [4].

Caracterización: Los métodos y equipos utilizados para la caracterización son los mismos a los descritos en [5].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización estructural, morfológica, composicional y óptica.

La influencia del tratamiento térmico y de la atmósfera empleada en la oxidación se ha investigado en primer lugar con difracción de rayos X (Figura 1). Las muestras oxidadas en atmósfera de Ar con oxígeno residual muestran la coexistencia de una fase monoclinica de TiS_3 y una tetragonal de TiO_2 (anatasa). Por otro lado, las muestras oxidadas en aire presentan solamente los picos del TiS_3 y un pico ancho adicional centrado en $2\theta=28^\circ$, lo que sugiere la formación de una capa amorfa.

Con el fin de entender mejor cómo ocurre la oxidación en los hilos, se realizaron medidas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y de dispersión de energía de rayos X (EDX) (Figura 2). En primer lugar, se observa una diferencia de contraste entre los bordes y el centro de los nanohilos oxidados (Figura 2a). Analizando la concentración atómica, se comprueba que hay una mayor concentración de oxígeno en los bordes y de azufre en el centro del hilo. Este efecto manifiesta la formación de una estructura *core-shell*, en la que el núcleo está formado por TiS_3 y los bordes de TiO_2 . Asimismo, sugiere la posibilidad de poder controlar el espesor de la capa de óxido con el tiempo de oxidación.

La espectroscopía Raman confirma la existencia de la estructura *core-shell* con diferentes características según la atmósfera de oxidación (Figura 3).

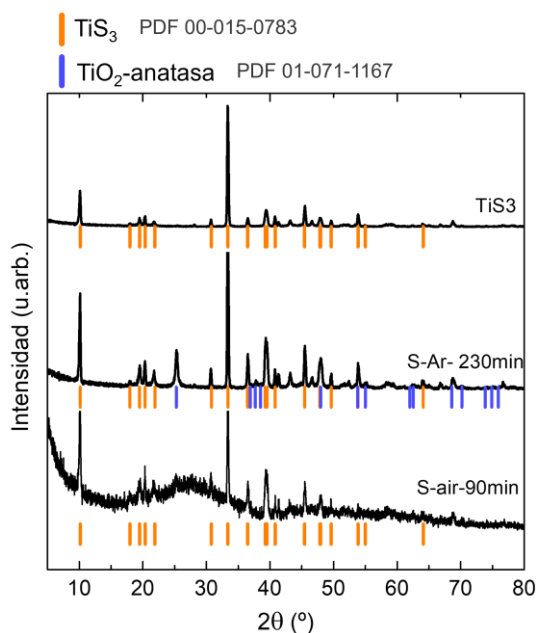


Figura 1. Difractograma de rayos X de una muestra de TiS_3 (a) y una muestra de TiS_3 oxidada en Ar 230 min (b) y en aire 90 min (c).

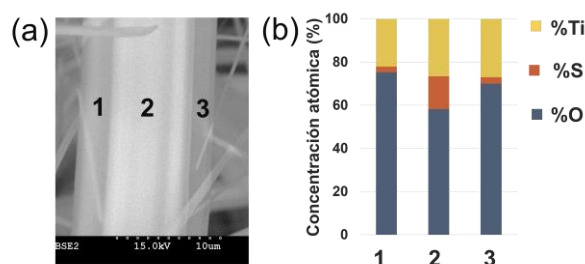


Figura 2. (a) Imagen de MEB para una muestra oxidada en aire 90 min. (b) Histograma con la concentración atómica de Ti, S y O para los bordes y el centro.

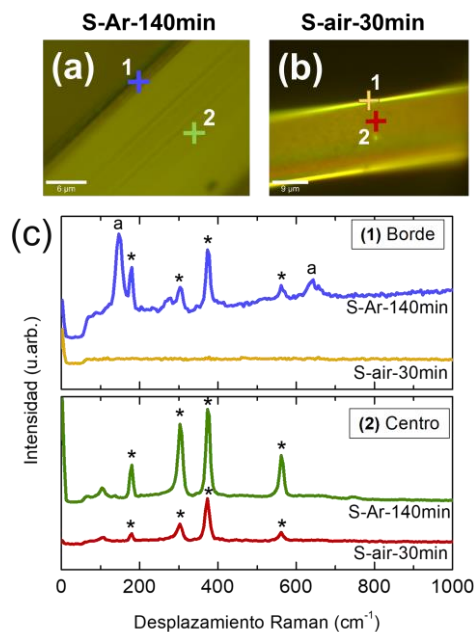


Figura 3. Imagen de microscopía óptica para muestra oxidada en (a) Ar durante 140 min y (b) aire durante 30 min. (c) Espectro Raman para los puntos indicados en (a) y (b). 1 en los bordes y 2 en el centro de los hilos.

El espectro obtenido en el centro de dos hilos oxidados en Ar y aire, se corresponde con el del TiS_3 (103 cm^{-1} , 175 cm^{-1} , 300 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 563 cm^{-1} y 730 cm^{-1}) [5]. Por otro lado, las diferencias entre ambas atmósferas de oxidación se hacen evidentes en los bordes de las muestras. La muestra oxidada en Ar (Figura 3b) manifiesta la presencia de anatasa con dos picos centrados en 145 cm^{-1} y 640 cm^{-1} [5]. Por otro lado, la muestra oxidada al aire no presenta ningún otro pico aparte del pico de desplazamiento Raman cero, lo que indica la presencia de una capa con estructura amorfa.

Se realizó una caracterización óptica mediante espectroscopía de reflectancia difusa. La reflectancia (R) se transformó a la función de Kubelka-Munk $F(R)$, la cual se asume proporcional al coeficiente de absorción. La Figura 4 muestra $F(R)$ en función de la energía de los fotones.

Las muestras de TiS_3 , S-air-12min y S-Ar-240min presentan claramente las bandas de absorción típicas del TiS_3 en 1.23 eV, 1.73 eV y 2.10 eV [5]. Estas bandas, al igual que la absorción en el visible, disminuyen cuando aumenta el tiempo de oxidación, mientras que empieza

a aparecer una banda en la región ultravioleta asociada al TiO_2 [5]. Este resultado evidencia que, para una misma atmósfera, a mayor tiempo de oxidación mayor será la capa de óxido. Asimismo, es interesante comprobar que una muestra oxidada en Ar durante 230 min presenta más absorción en el visible que una muestra oxidada en aire 20 min. Esto es un claro indicio de que la oxidación ocurre más rápidamente en aire, mientras que se ve limitada por la cantidad de oxígeno residual cuando oxidamos con un flujo de Ar.

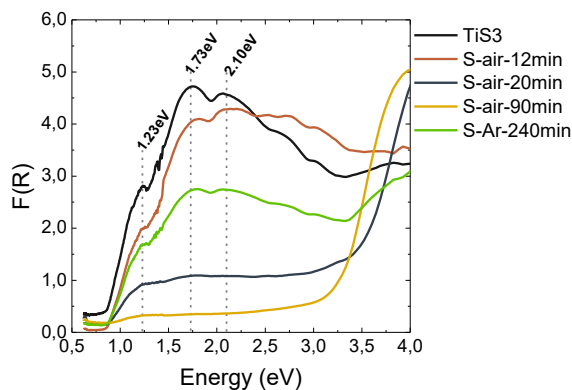


Figura 4. Función de Kubelka-Munk ($F(R)$) obtenida de la reflectancia difusa para una muestra de TiS_3 y muestras oxidadas en aire 12, 20 y 90 min y en Ar 240 min.

Crecimiento de capas de BCN

Se ha conseguido depositar capas ultradelgadas de BCN sobre las heteroestructuras de $\text{TiS}_3/\text{TiO}_2$. Los espectros Raman en dos muestras oxidadas en aire y Ar (Figura 5) evidencian la presencia de las bandas D (1360cm^{-1}) y G (1590cm^{-1}), asociadas al BCN [4,5]. No obstante, se observa la aparición de algunos picos asociados al TiS_2 en la muestra S-Ar-140min-BCN [6]. Con DRX se ha comprobado que la deposición química en fase vapor activada por microondas (P-DQV), técnica empleada en la síntesis del BCN, afecta a la estructura del TiO_2 . En muestras oxidadas al aire, por ejemplo (Figura 5b), el patrón de difracción de rayos X muestra picos asociados a TiO_2 -rutilo y TiO_2 -anatasa, lo que sugiere la cristalización de la capa de TiO_2 amorfa (Figura 1c).

Propiedades fotoelectroquímicas

La influencia de la capa de TiO_2 en las propiedades fotoelectroquímicas de las heteroestructuras se ha investigado midiendo las fotocorrientes con una lámpara halógena. Tal y como se observa en la Figura 6a, las fotocorrientes son anódicas, lo cual concuerda con la naturaleza del TiS_3 como semiconductor tipo n. El hecho de que se vea fotocorriente con luz blanca pone de manifiesto que los pares electrón hueco se están produciendo en el núcleo de TiS_3 ya que el TiO_2 es transparente a la luz visible. En la Figura 6b y c, se observa la influencia del espesor y la estructura de la capa de TiO_2 en el valor de la fotocorriente. En primer lugar, una capa más gruesa de TiO_2 da lugar a menores fotocorrientes. Los huecos que se fotogeneran en el TiS_3 deben viajar por la capa de óxido hasta llegar a la superficie para oxidar el agua. Por lo que, incluso a pesar de que la capa de TiO_2 permita el paso de la luz, si

esta no es lo suficientemente delgada, favorecería la posibilidad de la recombinación del par electrón-hueco.

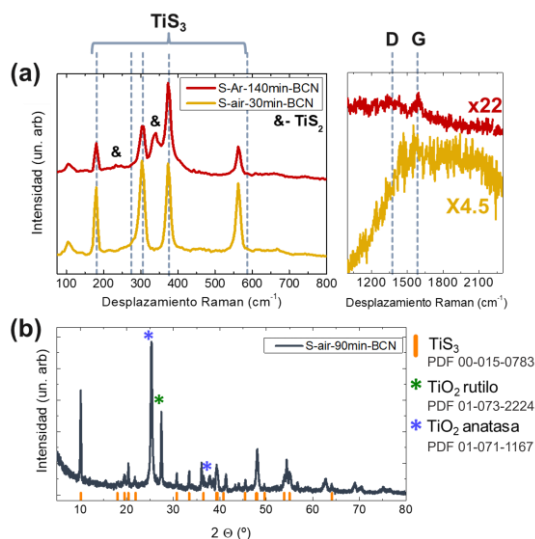


Figura 5. (a) Espectros Raman de una muestra oxidada durante 140 min en Ar y otra oxidada 30 min en aire después de depositar una capa de BCN en su superficie. (b) Difractograma de rayos X de una muestra oxidada en aire después de depositar la capa de BCN.

En segundo lugar, también se observa que la estructura de la capa de óxido es crítica. Por ejemplo, la muestra S-Ar-240min presenta una capa de óxido más delgada que la de otras muestras oxidadas en aire (ver Figura 4), y sin embargo su fotocorriente es significativamente menor. Esto es sin duda debido a que la estructura cristalina del TiO_2 favorece la recombinación, en comparación con el TiO_2 amorfo. Por otro lado, este efecto no es apreciable si la capa es realmente delgada.

Asimismo, se ha estudiado el efecto de la capa de BCN en las fotocorrientes. Comparando la fotocorriente para muestras oxidadas bajo las mismas condiciones con y sin BCN, se puede ver claramente que las muestras cubiertas por BCN exhiben menores fotocorrientes que las que no lo están. Este resultado es consistente con lo anterior, ya que como se demostró el TiO_2 amorfo, conseguido con el tratamiento térmico, cristaliza tras la síntesis del BCN y, por lo tanto, empeora la respuesta fotoelectroquímica.

Se han realizado también medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para determinar la capacidad de la interfase que, junto con la ecuación de Mott-Schottky, nos ha permitido determinar el potencial de banda plana (Figura 6d) del TiS_3 por primera vez en medio alcalino siendo -0.07 ± 0.04 V vs RHE. Este valor está de acuerdo con el que se obtuvo previamente para el TiS_3 en Na_2SO_3 [2].

Las curvas de Mott-Schottky para muestras oxidadas dan lugar a valores similares del potencial de banda plana que para el TiS_3 . Se puede concluir que la capa de óxido mantiene la posición de la banda de conducción del TiS_3 cuando la capa es delgada o amorfa (Figura 6e). Después de las medidas electroquímicas se han empleado diferentes técnicas de caracterización para

comprobar el estado de degradación de las muestras. Las imágenes MEB prueban la descomposición de la muestra de TiS_3 después de estar expuesta al KOH, y la perfecta protección de las muestras oxidadas (Figura 6f). En el caso de las muestras de TiS_3 se observan ciertos depósitos, los cuales resultaron ser azufre como se comprobó con espectroscopía Raman (Figura 6g).

Por el contrario, una muestra oxidada durante solo 12 minutos en aire y que presentaba las mejores fotocorrientes, no presenta esos depósitos de azufre. De hecho, los nanohilos apenas se han visto afectados. Este es un muy buen resultado, ya que prueba la adecuada protección de la muestra con la capa de óxido

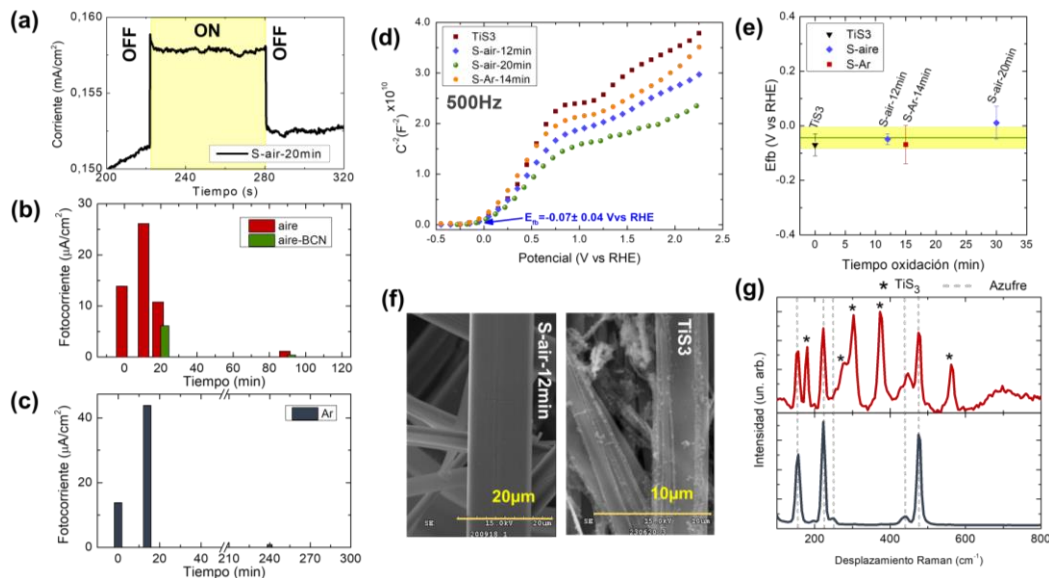


Figura 6. (a) Densidad de corriente a 1.55 V vs RHE, en oscuridad (OFF) y bajo iluminación (ON). (b) y (c) Histogramas con el valor de la fotocorriente a 1.95 V vs RHE frente al tiempo de oxidación para muestras oxidadas al aire (sin y con capa de BCN) y bajo el flujo de Ar. (d) Curvas Mott-Schottky para diferentes muestras a una misma frecuencia de 500 Hz. (e) Valor del potencial de banda plana, E_{fb} , en función del tiempo de oxidación. La línea verde marca el valor medio y la franja amarilla la desviación típica. (f) Imágenes MEB de TiS_3 y S-air-12min y (g) dos espectros Raman en los depósitos que se observan en (f) después de las medidas fotoelectroquímicas.

4.- CONCLUSIONES

En este trabajo se muestra cómo proteger los hilos de TiS_3 frente a la corrosión de un medio acuoso de KOH con un método simple, rápido y efectivo. Se ha comprobado que variando la atmósfera durante el tratamiento térmico de oxidación se pueden obtener capas de TiO_2 con diferentes estructuras: amorfa si oxidamos al aire; cristalina si oxidamos con un flujo de Ar. Además, en aire el grosor de la capa de óxido aumenta significativamente con el tiempo de oxidación, lo que no sucede en la atmósfera de argón ya que cuando se agota el oxígeno residual, se acaba la oxidación.

Se han conseguido crecer capas ultradelgadas de BCN en las heteroestructuras de $\text{TiS}_3/\text{TiO}_2$. Sin embargo, se ha visto que la técnica de crecimiento por P-DQV cristaliza la capa de TiO_2 amorfa, alterando la capa de óxido, por lo que tiene un impacto alto sobre la heteroestructura obtenida previamente.

Las medidas fotoelectroquímicas muestran la idoneidad de proteger el TiS_3 con una capa de TiO_2 frente a la corrosión en medios alcalinos altamente corrosivos. Los resultados demuestran que una capa óptima debería ser lo suficientemente fina como para dejar pasar la luz visible, y amorfa, lo que también evita la recombinación de pares electrón-hueco. Acerca del BCN podemos

concluir que su efecto electrocatalizador es imperceptible debido a que el P-DQV cristaliza el TiO_2 amorfo afectando negativamente la transferencia de carga. Finalmente, las medidas de EIS nos han permitido determinar por primera vez el potencial de banda plana del TiS_3 en KOH y probar que la capa de óxido no modifica su valor.

5.- REFERENCIAS.

- [1] Fujishima, A., et al. K. "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", Nature, 1972.
- [2] Barawi, M., et al. "Titanium trisulphide (TiS_3) nanoribbons for easy hydrogen photogeneration under visible light", Journal of Materials Chemistry A, 3, 7959-7965, 2015.
- [3] Hu, S. et al. "Amorphous TiO_2 coatings stabilize Si, GaAs and GaP photoanodes for efficient water oxidation", Science, 344, 1005-1009, 2014.
- [4] Jiménez-Arévalo, N., et al. "Ultrathin Transparent B-C-N layers grown on titanium substrates with excellent electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction", Applied Energy Materials 2020, 3, 1922-1932, 2020.
- [5] Jiménez-Arévalo, N., et al. "Borocarbonitride layers on titanium dioxide nanoribbons for efficient photoelectrocatalytic water splitting", Materials, 14, 5490, 2021.
- [6] Carmalt, C.J., et al. "Atmospheric pressure chemical vapour deposition of TiS_2 thin films on glass", Polyhedron, 22, 1263-1269, 2003.